

特 許 公 報

昭53-40231

⑫Int.Cl.²

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公告 昭和53年(1978)10月26日

B 29 D 7/24//

25(5)K 4

6613-37

B 29 D 7/02

25(5)E 11

6378-37

C 08 L 67/02

25(1)D 32

7438-48

発明の数 1

(全 7 頁)

1

2

⑮ポリエステルフィルムの製造方法

⑯特 願 昭49-144061

⑰出 願 昭49(1974)12月17日

公 開 昭51-70269

⑱昭51(1976)6月17日

⑲発 明 者 佐藤公夫

大津市唐橋町3の1の8

同 風間孝彦

京都市東山区山科竹鼻地藏寺南町16

同 中野邦雄

大津市本丸町6の8の203

同 太田 堅

静岡県田方郡函南町上沢702

同 南智幸

三島市文教町2の27の12

⑳出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

㉑代 理 人 弁理士 小川一美

㉒特許請求の範囲

1 アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは、それらの化合物の少なくとも一種を0.005~1重量%含有せしめ、該熔融ポリマーの比抵抗を0.2~ $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ にしたポリエステルをシート状に熔融押出した後、該シート状物へ上面または下面より静電荷を折出させて回転冷却体表面で冷却、固化し、次いで得られた未延伸シートを一軸又は、二軸方向に延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、厚み均一性に優れたポリエステル延伸フィルムを高効率で製造する方法に関するものである。

熱可塑性樹脂からなるフィルムの製造において、押出口金から熔融押出したシート状物を回転ドラム等の回転冷却体表面で急冷するに際し、押出口

金と回転冷却体表面との間にワイヤーあるいはナイフ状の電極を設けて未固化のシート状物上面(反急冷体表面側)に静電荷を折出させて、該シート状物を冷却体表面に密着させながら急冷することにより、成型されるフィルムは、厚み均一性、透明度を改良する方法(以下静電キャスト法と略称す)は、例えば特公昭37-6142号公報により公知である。

しかし、このような静電印加成型法においても回転冷却体の周速を高めて、フィルムの製膜速度を向上するにつれて、冷却体表面のシート状物への密着力が低下し、製膜の均一性が悪化、またフィルム表面にピン状の欠点を誘発する。

フィルムの製膜、特に一軸または二軸方向に配向された延伸フィルムへの製膜において、その生産性を高めて製造コストを低減することは、フィルムの品質向上とともに重要な課題であるが、そのためには、前記回転冷却体表面の周速が大きくなって製膜速度を向上させることが最も効果的な方法である。延伸フィルムの製膜速度は押出口金の口金から吐出された熔融シート状物の冷却速度(冷却体表面速度)と未延伸フィルムの縦延伸倍率によつて決定される。例えば冷却体表面速度を $a \text{ m/min}$ にして成型された未延伸フィルムを b 倍の縦延伸倍率で延伸すれば、製膜速度は $a \times b \text{ m/min}$ となり、冷却体の表面速度が製膜速度の重要な因子となる。

前記静電印加冷却法において、製膜速度を高めるために冷却体の表面速度を速くしていくと冷却体表面に接着されたシート状物表面上への単位面積静電荷量が少なくなり、シート状物と冷却体表面の密着力が低下し、製膜フィルムの厚み均一性が悪化し、フィルム表面にピン状欠点を誘発することとなる。このためシート状物表面上に析出される静電荷量を多くすべく押出口金と冷却体表面の間に配置した電極に印加する電圧を高めると、電極と冷却体表面との間にアーク放電が生じ、冷

3

却体表面のシート状物が破壊されてしまう。従つて電極に印加する電圧をある程度以上に高めることができず、従来の静電印加冷却法では、製膜速度を十分高めて高品質のフィルムを製膜することが不可能である。

また薄いフィルムを製膜するために押出機から吐出される熔融重合体の押出量を調節して冷却体表面上のシート状物の厚みを薄くして製膜した場合、電極からの放電によつて、シート状物が破壊され易くなるため、電極に印加する電圧を小さく10する必要がある、このためシート状物と冷却体表面の密着力が減少し、冷却体表面の周速を小さくしなければ高品質のフィルムを製膜することが困難で、高速製膜化が阻害される。

本発明者はかかる従来技術の改良について鋭意15検討し、静電印加冷却法におけるポリエステルフィルムの製膜において、用いるポリエステルの原料を改質してその固有抵抗を低くすることにより、前記従来法における諸欠点を一挙に解決し、表面欠点のない、かつ厚み均一性に優れた高品質のポリ20エステルフィルムを高速度で製膜し得ることを見出し本発明に到達したものである。

すなわち本発明者は、口金から吐出されたシート状ポリマーへの静電荷折出による、回転冷却体への密着力は、該電印加条件すなわち電極と回転25冷却体および口金への距離、印加電圧、電極径のほかにはポリエステルポリマーの導電性に著しく影響し、ポリマーの導電性を適当な範囲にコントロールすると、回転冷却体の速度が高められることを発見した。

第1図は、ポリマー導電性の尺度である285℃におけるポリマー比抵抗と回転冷却体速度すなわちポリマーの比抵抗と密着力の関係を示したものである。口金から吐出されたシート状ポリマーの冷却体への密着力を直接測定する手段がないため、第2図に示すテスト装置で、口金から吐出されたシート状ポリマーの上面に静電荷を折出させながら、冷却体を回転せしめ、静電印加法特有の35ピン欠点が発生する直前の回転冷却体の速度をもつて、密着力の間接的尺度とした。

第2図において、1は口金、2はシート状ポリマー、3は直流高圧発生装置、4は電極、5は回転冷却体である。

第1図から明らかなように、回転冷却体の上限

4

速度は、ポリマーの比抵抗に著しく影響され、ポリマーの比抵抗が低いほど、したがってポリマーの導電性が良いほど、高くなることが判る。

ここでポリマーの比抵抗は、第3図で示す測定法5によつて測定される。第3図において、1は直流高圧発生装置、2は電流計、3は高圧計、4は加熱体、5は測定用ポリマー、6は板状電極である。ポリマーの比抵抗は電圧V、電流Iをそれぞれ読みとり、以下の式により求められる。

$$\text{ポリマー比抵抗 } R = \frac{A \cdot S}{I \cdot l}$$

ここでlは電極間距離、Sは電極の表面積である。

次にポリマーの導電性を如何に向上させるかについて、鋭意検討を加えた結果、常法触媒を用いて、ポリエステルを重合する過程において、エステル化またはエステル交換反応終了後から重縮合20反応が進行する際、アルカリ金属またはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属またはアルカリ土類金属化合物を0.005～1重量%添加し、重縮合反応を完結せしめ、得られたポリマーの固有抵抗を $0.2 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ (直流電圧3000V)とすることにより達成することを発見した。これらの金属または金属化合物のうち特にグリコール可溶性のものが望ましく使用される。

本発明でいうポリエステルとは、2塩基酸と230価アルコールから得られるフィルム形成能を有するポリエステルまたはその共重合体をいう。かかるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートが代表的なものである。勿論第3成分としてイソフタル酸、アジピン酸、トリエチレングリコール、ビスフェノールAなどの2塩基酸あるいは2価アルコール等を共重合させたポリエステルであつてもよく、安定剤着色剤等の添加剤を配合したものでよい。

このようなポリエステルは通常の熔融重合法に40よつて製造される。例えばテレフタル酸またはこれを主成分とする2塩基酸もしくは、その低級アルキルエステルとエチレングリコールまたはこれを主成分とするジオキシン化合物とをエステル化もしくはエステル交換反応せしめて、単量体または、

5

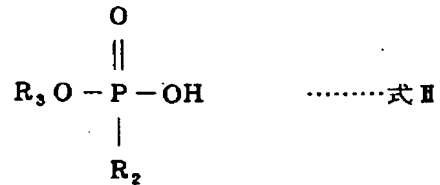
初期重合体を形成し、次にこれをその融点以上の温度で真空化もしくは、不活性ガス流通化において攪拌を加えながら通常固有粘度が0.45～0.75程度になるまで重縮合反応を行なう。この際触媒等の添加剤は必要に応じて任意に使用できる。

また本発明に用いるアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物はその粒径が0.05～10μのものであり、好ましくは0.1～5μのものである。アルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物としては、該金属の酸化物、塩化物、水素化物、硫化物、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩等であり、具体的には酸化マグネシウム、酸化カルシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酢酸カルシウム、酢酸リチウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、安息香酸ストロンチウム、安息香酸バリウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、テレフタル酸バリウム等を挙げることができる。

かかる金属または金属化合物をポリエステル原料中に含有せしめるための添加時期は、ポリエステル中に均一に分散され得るなら何時でもよいが、ポリエステルの重縮合反応初期まで、特にエステル化もしくはエステル交換反応終了直後から、重縮合反応が進行し、その固有粘度が0.2をこえない間に添加することが好ましく、更に重縮合反応期まで添加する場合には、同時に下記一般式ⅠまたはⅡで表わされるリン化合物の少なくとも一種を0.005～0.5重量%好ましくは0.01～0.2重量%添加すると前記金属または金属化合物が極めて均一に分散されたポリエステルが得られ、従って静電印加冷却法における回転冷却体表面との密着性に優れ、かつシート状物の全面が均一に冷却体表面と密着するポリエステル原料となる。



6



〔式中R₁は炭素数1～4のアルキル基またはフェニール基を、R₂は水素基または水酸基または-OR₄(R₄は炭素数1～4のアルキル基またはフェニール基を示す)を、R₃は水素基、炭素数1～4のアルキル基、フェニール基をそれぞれ示す。〕前記一般式Ⅰで表わされるリン酸のトリアルキルエステルの具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸イソブチル、リン酸トリフェニルなどがある。

また一般式Ⅱで表わされるリンの酸化合物の具体例としてはリン酸、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、フェニルアシッドホスフェート、メチルホスホン酸、エチルスルホン酸、フェニルホスホン酸、亜リン酸などがある。

本発明においてポリマーの固有抵抗が0.2×10⁸～5×10⁸(直流電圧3000V時)のポリエステルを製造するためには、ポリエステル中に配合される前記アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは、それらの化合物の添加量は添加物の種類によつて異なるが、ポリエステルに対し0.005～1重量%、好ましくは0.07～0.3重量%が好適である。添加量が0.005重量%以下になると、目的とするポリマーの固有抵抗が得られ難く、また添加量が1重量%以上になると添加微粉末の凝集による粗大粒子の発生を招き、製膜フィルムの表面特性が悪化するばかりでなく、フィルム製膜時の破れの要因となる。

比較実施例

以下に示すA、B2種類の方法で重合したポリエチレンテレフタレートを、真空度755mmHg、温度160℃で乾燥した後、2軸延伸製膜機を用いて延伸テストを各引取り速度で行ない、得られたフィルムの表面状態、フィルム厚み均一性について評価した。

A. エステル交換触媒に酢酸カルシウム、重合触

7

媒に3酸化アンチモン、着色防止剤に燐酸を用い常法で重合する。

得られたチップのIVは0.6 Q 5、ポリマーの比抵抗は、第3図の測定装置で測定され、ポリマー温度285℃、印加電圧3000Vにおいて $12 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ の固有抵抗を示した。

B. Aと同一処方でエステル交換反応終了後、酢酸リチウムを0.15%添加し重合する。

得られたチップの特性は、IV0.605、ポリマー比抵抗はAと同一条件で $0.5 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ であつた。

上記原料を用いて製膜する2軸延伸製膜機の製造プロセスおよび延伸条件は、A、B2種類のポリエステル原料とも第2図、表1に示すとおりであり、フィルム厚みを一定に保持しながら、製膜速度を高め、各製膜速度におけるフィルム表面欠点、および厚み均一性を評価した。

表 1

製 造 条 件

フィルム厚み：12 μ （2軸延伸終了後）

押出温度：285℃

静電キャスト：0.1mm ϕ タングステン電極を用い、直流高電圧発生装置を用いて静電印加を行なう。印加電圧8000～11000V。

キャストングドラム温度：8℃

縦倍率：3.0倍

縦延伸温度：95℃

横倍率：3.4倍

横延伸温度：110℃

熱処理温度：225℃

熱処理弛緩率：3%

AおよびB原料を用いて製膜したフィルム表面欠点に関する評価結果は、表2に示すとおりである。表2より、酢酸リチウムを添加したB原料を用いたほうが高速まで静電キャストに起因する表面欠点を発生しないことが判る。フィルムの厚みの均一性もフィルム表面欠点にほぼ対応し、表面欠点が発生すると厚みむらも生じやすくなる。

8

表 2

フィルム表面欠点の比較

引取速度	回転冷却速度	A 原料		B 原料	
		未延伸フィルム	延伸フィルム	未延伸フィルム	延伸フィルム
m/min 60	m/min 20	○	○	○	○
80	26.6	○	○	○	○
90	30	○	○	○	○
100	33.3	△	△	○	○
110	36.6	×	×	○	○
120	40	×	×	○	○
130	43	×	×	○	○
140	46.6	×	×	△	△

20 表面欠点の判定

○：まったくフィルム表面に欠点がない。

△：フィルム表面に薄いピン状欠点が部分的に発生する。

×：全面にピン状欠点を発生する。

25 実施例 1

エステル交換触媒として酢酸カルシウム、重合触媒として酸化アンチモンを用い常法でポリエチレンテレフタレートを重合した。この際酢酸ストロンチウムをエステル交換終了後に0.09%添加した。

得られたチップのIVは0.615、ポリマーの比抵抗は第3図に示した、比抵抗測定装置で測定した結果、ポリマー温度285℃、直流印加電圧3000Vにおいて、 $2 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ を示した。

またこのチップを用い真空下（750mmHg 170℃）で乾燥し、第2の延伸プロセスを用いた次の製造条件で製膜した。

押出温度：285℃

静電キャスト条件：電極0.25mm ϕ SUS、

印加電圧11000V

ドラム温度：28℃

縦延伸倍率：3.2倍

横延伸倍率：3.6倍

熱処理温度：230℃

9

10

製膜速度：130 m/min

* 優れたものであつた。

フィルム厚み：15 μ

なおMD厚みむらとは以下の定義によるもので

製膜後の2軸延伸フィルムの、表面欠点はまつ ある。

たたくなく、また縦方向の厚みむらも6%と非常に*

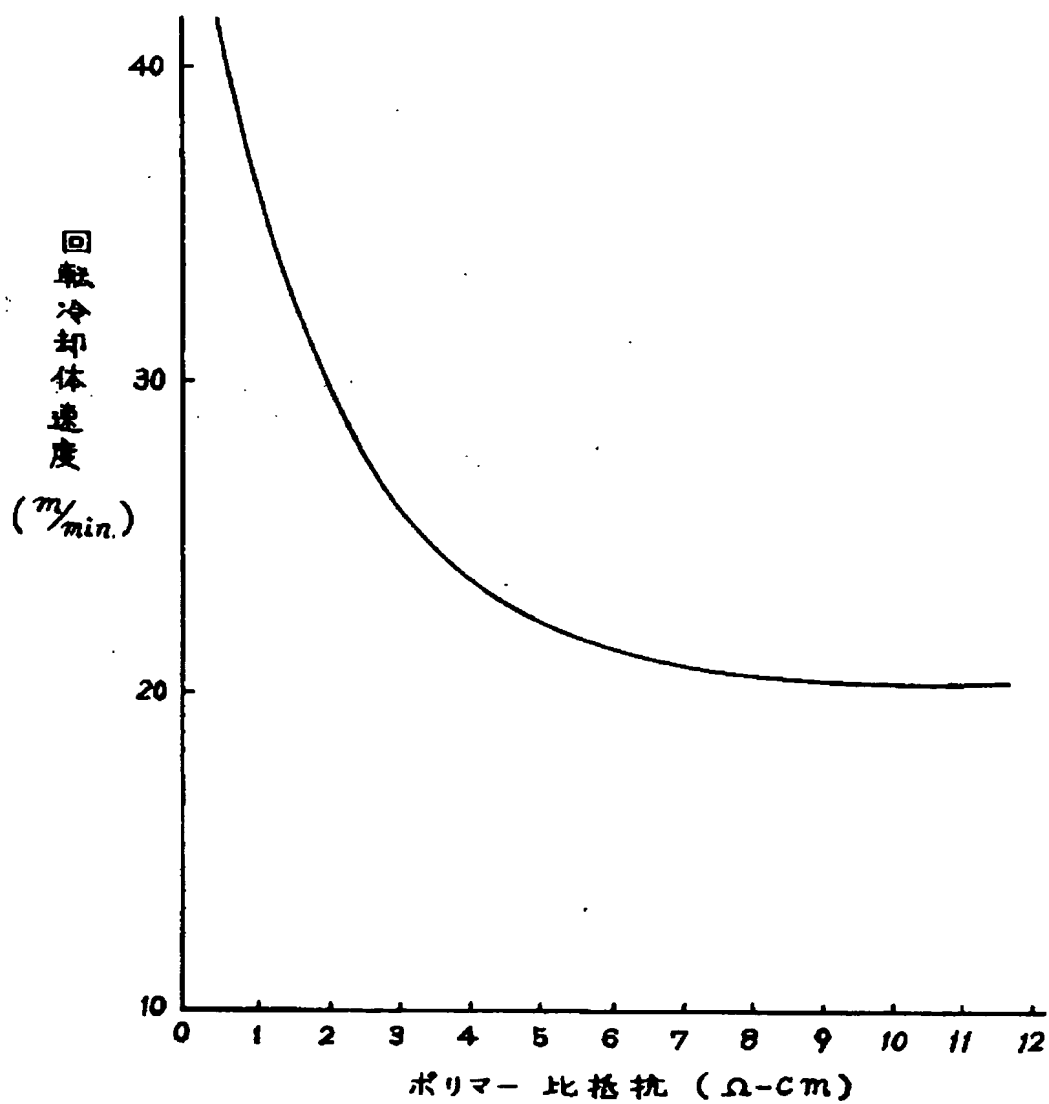
$$\text{MD厚みむら} = \frac{\text{最高フィルム厚み} - \text{最低フィルム厚み}}{\text{平均フィルム厚み}} \times 100\%$$

(フィルム長さ10 m)

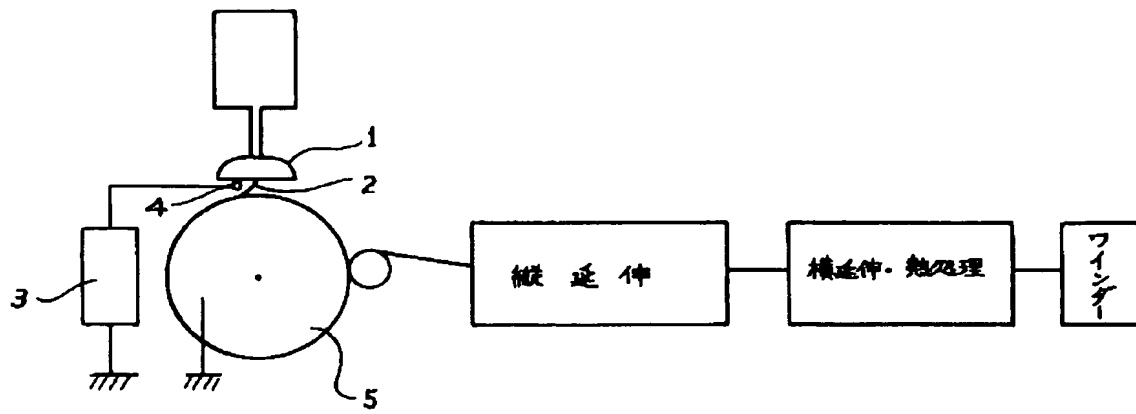
図面の簡単な説明

第1図は回転冷却体速度とポリマー比抵抗との関係、つまりポリマーの比抵抗と密着力との関係を示すグラフである。第2図は本発明で使用する密着力測定のためのテスト装置の概略図である。第3図は本発明におけるポリマー比抵抗の測定法を示す概略図である。

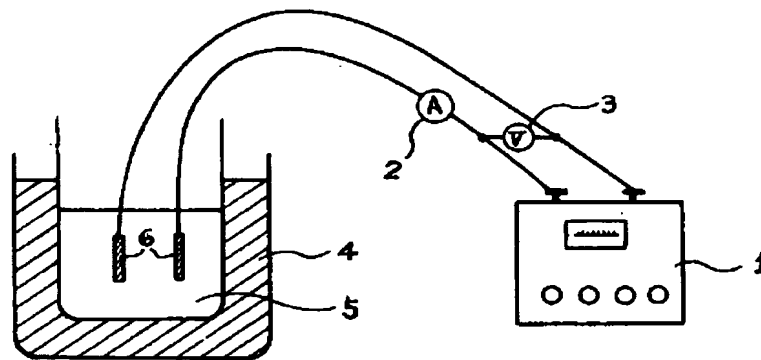
10 符号、第2図において、1……口金、2……シート状ポリマー、3……直流高圧発生装置、4……電極、5……回転冷却体、第3図において、1……直流高圧発生装置、2……電流計、3……電圧計、4……加熱体、5……測定用ポリマー、6……板状電極。



* 1 図



* 2 図



* 3 図

表 2

		比 較 例			
		9	10	11	12
冷却固化温度(℃)		20	55	90	125
原反フィルム	厚み	90~113	93~108	97~103	軟化状態の 為冷却ロー ルに粘着し て巻きつく
	(μ)	細かなチリメン状	粗らいチリメン状	均一	
	曇り度	10~20	6~10	6	
延伸フィルム	(%)	チリメン状白化ムラ	チリメン状白化ムラ	均一	不 能
	厚み	22~50 μ	22~27	23.5~26.5	
	(μ)	不均一予熱により延 伸ムラ	不均一予熱により延 伸ムラ	均一	
	曇り度	3~5	3~5	3	
	(%)	白化ムラが残る	白化ムラが残る	均一	

以上の結果から明らかな様に本発明の構成要件を満たすところの原料を使用して熔融押出し後の冷却固化温度を20~125℃にわたって変化させた場合、規定外の倍率の延伸では、目的とする曇り度が、場合によってはフィルムとして基本的な平板性さえも、得られないことが判る。」と補正する。

昭和49年特許願第144061号(特公昭53-40231号、[JPC25(5)K4]、昭53.10.26発行の特許公報2(3)-120(957)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1102285号

Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
B 29 D 7/24		7215-4F
//B 29 D 7/02		7215-4F
C 08 L 67/02		6505-4J

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物の少なくとも一種を0.005~1重量%エステル化もしくはエステル交換反応終了直後から重縮合反応が進行しその固有粘度が0.2をこえない間に含有せしめ、該熔融ポリマーの比抵抗を $0.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ にしたポリエステルをシート状に熔融押出した後、該シート状物へ上面または下面より静電荷を析出させて回転冷却体表面で冷却、固化し、次いで得られた未延伸シートを一軸又は二軸方向に延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。」と補正する。

2 第4欄12行、「 $\frac{A \cdot S}{I \cdot l}$ 」を「 $\frac{V \cdot S}{I \cdot l}$ 」と補正する。

3 第4欄20行、「アルカリ金属または」を削除する。

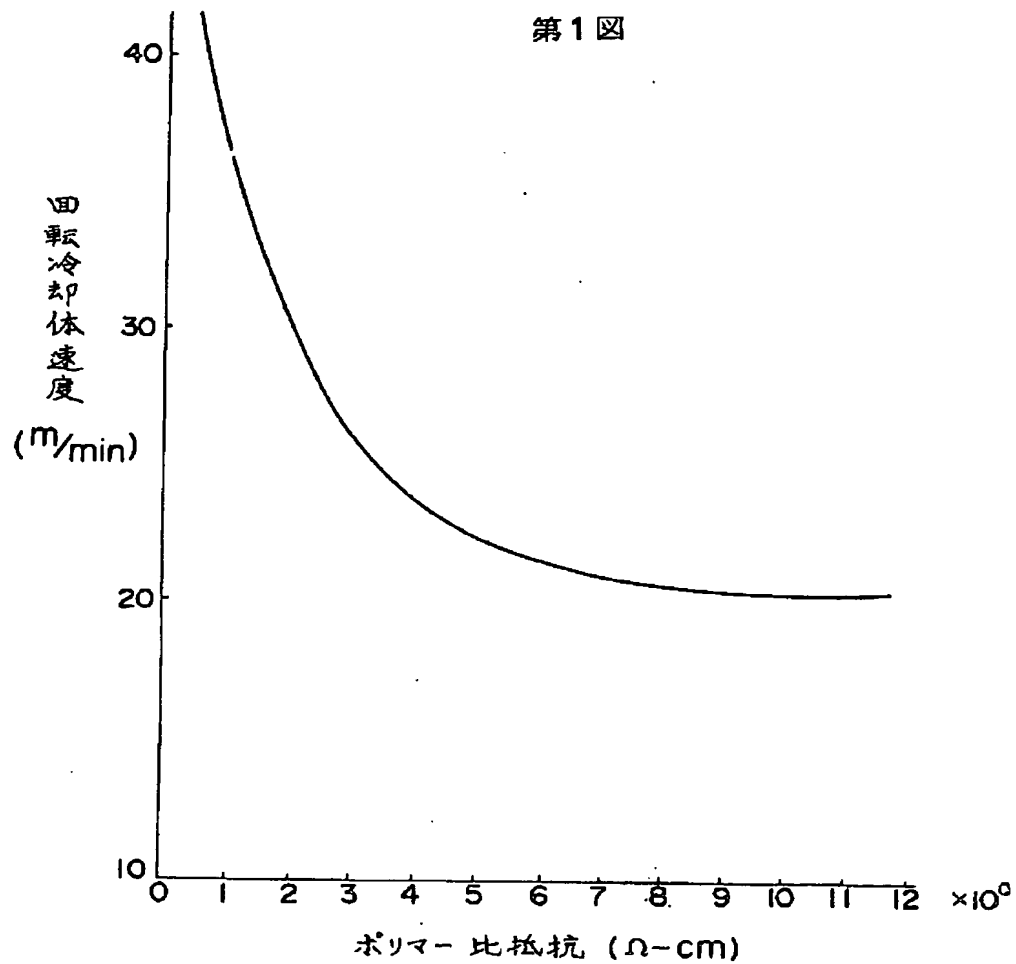
4 第4欄21行、「、アルカリ土類金属」を削除する。

5 第5欄7行~8行、「アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれら」を「アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属」と補正する。

(11) (1)

- 6 第5欄24行、「金属または」を削除する。
- 7 第6欄28行、「もしくは、それら」を削除する。
- 8 6頁「第1図」を「

第 1 図



と補正する。

English translation of claim

JP-B-40231/1978

5 57. Claim

1. A production method of a polyester film, which comprises melt-extruding a polyester comprising 0.005-1 wt% of at least one kind of an alkali metal, an alkaline earth metal or the
10 compounds thereof and having a specific resistance of the molten polymer of $0.2-5 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ into a sheet, cooling and solidifying the sheet on the surface of a rotating cooling member while depositing a static charge on the sheet from the upper surface or lower surface, and then stretching the
15 obtained non-oriented sheet in a monoaxial or biaxial direction.